

بررسی کارایی نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/Hap در تخریب کاتالیستی نوری آلاینده رودامین B در حضور نور مرئی

علیرضا اسماعیل زاده، فلورا حشمت پور*، مرضیه السادات عبدی خانی

دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

چکیده: در این پژوهش، سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت اصلاح شده Sr-Ce-ZnO/Hap در تخریب آلاینده رودامین B تحت تابش مرئی مورد بررسی قرار گرفت. ساختار نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/Hap با استفاده از طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، دستگاه طیفسنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis)، طیف بازتاب پخششی (DRS) و اندازه گیری تخلخلسنجی جذب و واجذب با آنالیز BET تایید شد. ارزیابی‌ها نشان دادند که آلاینده با کاتیون‌های فلزی و حضور هیدروکسی آپاتیت منجر به کاهش شکاف انرژی، افزایش سطح، افزایش جذب و کاهش بازترکیب الکترون-حفره می‌شود. همچنین نتیجه‌ها نشان دادند که مقدار بیش از ۹۱ درصد رودامین B طی مدت زمان ۹۰ دقیقه پس از شروع واکنش حذف شد. سنتتیک واکنش مرتبه اول و ثابت سرعت 0.23 min^{-1} به دست آمد.

واژگان کلیدی: اکسید روی، Sr-Ce-ZnO/Hap، رودامین B، نانوکامپوزیت، کاتالیست نوری، آلاینده آلی

KEYWORDS: Zinc Oxide, Sr-Ce-ZnO/HAp, Rhodamine B, Nanocomposite, Photocatalyst, Organic pollutants

مقدمه

گوناگونی نظیر فرایندهای غشایی، لجن فعال، ترسیب شیمیایی، تبادل یون، جذب سطحی و... برای حذف آلاینده‌ها توسعه داده شده‌اند [۳-۵]. در بین این روش‌ها جذب با استفاده از کاتالیست‌های نوری، متداول‌ترین روش برای حذف آلاینده‌هاست [۶]. نانوذره‌های ZnO به عنوان یک کاتالیست نوری شناخته شده به طور موثری برای تخریب آلاینده‌های محیطی به دلیل بی‌اثر بودن شیمیایی، تحرک زیاد الکترون، پایداری، شکاف انرژی بزرگ (۳/۳۷ eV) و ویژگی‌های غیر سمی به کار می‌روند [۷، ۸]. همچنین، نانوذره‌های ZnO به دلیل جذب بالای فلز، به عنوان یک جاذب کارآمد، موثر، ارزان و با صرفه اقتصادی شناخته شده‌اند [۹]. کاتالیست‌های نوری

با توجه به محدودیت منابع آب و ضرورت استفاده بهینه از این منابع، اهمیت حذف آلودگی‌های گوناگون از آن مشخص می‌شود. آلودگی آب به وسیله سم‌ها، فلزهای سنگین و رنگ‌ها به دلیل اثرهای نامطلوب آن بر روی سامانه‌های زیست‌محیطی و سلامت انسان تبدیل به یک مشکل جدی شده‌است. آلوده شدن آب با آلاینده‌های رنگی خطر مرگ آبیان و احتمال سرطان برای انسان را در پی دارد. بیش از صد هزار نوع رنگ وجود دارد که در صنایعی نظیر کاغذ، پلاستیک، چرم، نساجی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱، ۲]. با توجه به خطرهای زیست‌محیطی و اثرهای بهداشتی سموم شیمیایی، فلزهای سنگین و رنگ‌ها، فناوری‌های

میلاادی، چن^۳ و همکارانش از فیلم TiO₂ بر روی شیشه برای حذف رودامین B استفاده نمودند. ضخامت‌های گوناگونی از فیلم TiO₂ بر روی شیشه قرار داده شد که بهترین نتیجه‌ها پس از ۵ بار نشانیدن فیلم بر روی شیشه به دست آمد. ۹۵٪ رودامین B پس از ۳۰۰ دقیقه با استفاده از فیلم TiO₂ به عنوان کاتالیست نوری حذف شد. علاوه بر این، کاتالیست نوری فیلم تهیه شده از پایداری خوبی برخوردار است و ممکن است در تصفیه پساب کاربردهای بالقوه داشته باشد. [۲۲]. فعالیت کاتالیستی نوری نانوذره‌های Cu₂O/rGO در تخریب رودامین B تحت تابش نور مرئی توسط زانگ^۴ و همکاران (۲۰۱۸) بررسی شد، بازده تخریب برای رودامین B، حدود ۹۵ درصد اندازه‌گیری شد [۲۳]. امدها^۵ و همکاران (۲۰۱۹) برای تخریب رودامین B، از نانوذره‌های ZnO/MIL-101(Fe) در حضور نور مرئی و فرابنفش استفاده نمودند و به بازده تخریب ۸۱ درصد دست یافتند. ۰/۵ گرم کاتالیست می‌تواند ۹۷٪ رودامین B (۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) را با سرعت واکنش $k = 0.339$ تحت تابش نور مرئی به مدت ۳۰۰ دقیقه با موفقیت تخریب کند [۲۴].

نانوکامپوزیت روی اکسید آلایش یافته با کاتیون‌های استرانسیم و سریم بر سطح هیدروکسی آپاتیت از روش هم‌رسوبی^۶ سنتز شد. نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis)، طیف بازتاب پخشی (DRS) و اندازه‌گیری تخلخل‌سنجی جذب و واجذب با آنالیز BET^۷ شناسایی شد. کارایی کاتالیستی نوری این نانوکامپوزیت در تخریب آلایند رودامین B مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت تهیه شده در مقایسه با ZnO خالص و روی اکسید آلایش یافته با سریم و استرانسیم، فعالیت کاتالیستی نوری بالایی را از خود نشان می‌دهد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در این پژوهش از نیترات کلسیم، آمونیوم هیدروکسید ۲۵٪، آمونیوم فسفات، استات روی دو آبه، هیدروکسید سدیم، استات سریم، نیترات استرانسیم، ساخت شرکت مرک استفاده شد. آب

با جذب نور، زوج الکترون-حفره را به وجود می‌آورند. الکترون و حفره‌های تولید شده در سطح کاتالیست نوری رادیکال‌های هیدروکسیل را ایجاد می‌کنند. سرانجام این رادیکال‌ها منجر به اکسید شدن آلایند‌های آلی و حذف آن از محیط می‌شوند [۱۰]. از آن جا که واکنش کاتالیستی نوری در سطح نانوذره‌های ZnO رخ می‌دهد، فعالیت کاتالیستی نوری آن می‌تواند از روش تثبیت کاتالیست بر روی بستریهایی مانند سرامیک [۱۳]، پلیمر [۱۴]، گرافن [۱۵]، نانوذره‌های مغناطیسی [۱۶] یا آلایش با فلز و غیرفلز [۱۲]، با بهبود ویژگی‌های سطح افزایش یابد [۱۱].

آلایش با فلز سبب کوچک‌تر شدن شکاف انرژی شده و فعالیت کاتالیستی نوری تحت نور مرئی را بهبود می‌بخشد. از طرفی میزان بازترکیب جفت الکترون-حفره کاهش می‌یابد. آلایش با کاتیون‌های فلزهای واسطه مانند Ni، Cu، Co، V، Fe و یون‌های فلزی لانتانید همچون La، Nd، Ce، Sr یکی از روش‌های موثر در بهبود خاصیت کاتالیستی نوری اکسید روی می‌باشد که باعث جابه‌جایی جذب نور به سمت ناحیه مرئی می‌شود [۱۷، ۱۸]. هیدروکسی آپاتیت (Ca₅(PO₄)₃OH, HAp) به دلیل توانایی یگانه‌ای که در تقویت فعل و انفعال‌های بیوشیمیایی با سامانه‌های زیستی، کاهش شکاف انرژی و افزایش مساحت سطح دارد، باعث بهبود فعالیت کاتالیستی نوری اکسیدهای فلزی می‌شود. تاکنون پژوهش‌های متعددی با اصلاح کاتالیست نوری گزارش شده است. در پژوهش احمد^۱ و همکارانش (۲۰۲۰) برای تخریب رودامین B، از نانوذره‌های AgIO₄/ZnO در حضور نور مرئی استفاده شد و به بازده تخریب ۸۱ درصد دست یافتند [۱۹]. وانگ^۲ و همکارانش (۲۰۲۰) تخریب کاتالیستی نوری رودامین B را با استفاده از کاتالیست نوری Fe₃N/Fe₂O₃/C₃N₄ تحت نور مرئی مورد بررسی قرار دادند. آزمایش‌های کاتالیستی نوری نشان دادند که ۰/۰۴ گرم از کاتالیست نوری قادر است محلول ۵ ppm رودامین B را در شرایط اسیدی با ثابت سرعت ۰/۱ را در کمتر از ۳۰ دقیقه حذف کند [۲۰]. گروه پژوهشی احمد^۱ و همکارانش (۲۰۲۰) پس از سنتز کاتالیست نوری ZnO-AgVO₃ فعالیت کاتالیستی نوری آن را برای حذف رودامین B مورد بررسی قرار دادند. آزمایش‌های کاتالیست نوری نشان داد که نانوکامپوزیت دارای ۱۵ درصد وزنی AgVO₃، باعث حذف ۹۲٪ از رنگ رودامین B شده است [۲۱]. در سال ۲۰۱۹

(۱) Ahmed

(۳) Chen

(۵) Amdeha

(۷) Brunauer-Emmet-Teller

(۲) Wang

(۴) Zang

(۶) coprecipitation

حین هم زدن محلول هیدروکسید سدیم به استات روی اضافه شده و به مدت ۲ ساعت همزدن ادامه یافت. رسوب به دست آمده با سانتریفیوژ جمع آوری و طی ۳ مرحله با آب و اتانول شستشو و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد [۲۷]. سرانجام پودر خشک شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت کلسینه شد.

سنتز نانوکامپوزیت ZnO/HAp

نانوکامپوزیت ZnO/HAp با روش هم‌رسوبی تهیه شد [۲۸]. ابتدا pH ۵۰ میلی‌لیتر محلول کلسیم نیترات (۰/۰۷۵ مول بر لیتر) و ۵۰ میلی‌لیتر آمونیوم فسفات (۰/۰۴۵ مول بر لیتر) به طور جداگانه به وسیله محلول آمونیاک تا ۱۱-۱۲ تنظیم شد. ۰/۲ گرم از نانو ذره اکسید روی به محلول کلسیم نیترات اضافه و در دمای محیط به مدت ۲۰ دقیقه همزده شد. سپس قطره قطره آمونیوم فسفات به آن اضافه شد تا رسوب تشکیل شود و به مدت یک ساعت مخلوط شد تا نانوکامپوزیت ZnO/HAp تشکیل شود. سپس، مخلوط واکنش سانتریفیوژ و شستشو داده شده تا یون‌های آمونیوم اضافی حذف گردند. رسوب به دست آمده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. در پایان در دمای کوره ۷۵۰ درجه سلسیوس برای ۳ ساعت کلسینه شدن انجام گرفت.

سنتز Sr-Ce-ZnO

۵/۴۹ گرم استات روی دوآبه و ۰/۴۵ گرم استات سریم و ۰/۴۵ گرم نیترات استرانسیوم را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل نموده و به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. ۲/۵ گرم سود به مخلوط آب و اتانول با نسبت حجمی ۴:۷ اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. محلول سود را قطره قطره به استات روی اضافه کرده و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق مخلوط شد. رسوب سفید رنگ به دست آمده با سانتریفیوژ جدا شده و در دمای ۶۰ درجه خشک شد. سپس در دمای کوره ۴۰۰ درجه سلسیوس برای ۲ ساعت کلسینه شد.

سنتز نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/HAp

pH ۵۰ میلی‌لیتر محلول کلسیم نیترات (۰/۰۷۵ مول بر لیتر) و ۵۰ میلی‌لیتر آمونیوم فسفات (۰/۰۴۵ مول بر لیتر) به طور جداگانه به وسیله محلول آمونیاک تا ۱۱-۱۲ تنظیم شد. ۰/۲ گرم از نانو Sr-Ce-ZnO به محلول کلسیم نیترات اضافه شد و در دمای محیط به مدت ۲۰ دقیقه همزده شد. سپس قطره قطره آمونیوم فسفات به آن اضافه شد تا رسوب تشکیل شود و به مدت یک ساعت مخلوط شد تا

دیونیزه (DI) برای شستشو و تمام محلول‌های آبی استفاده شد. ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD, X' Pert Pro instrument as Panalytical Company) تعیین شد. با استفاده از داده‌های به دست آمده از پراش پرتو ایکس اندازه کریستال‌های موجود با استفاده از رابطه شرر^۱، با توجه به پهنای کامل در نصف بیشینه (FWHM)، محاسبه شد [۲۵]. مورفولوژی سطح ترکیب‌های سنتز شده با استفاده از میدان نشری میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM, ZEISS Company, SIGMA VP model) مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی گروه‌های عاملی موجود در نانوکامپوزیت با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR, GX FT-IR spectrometer) مورد بررسی قرار گرفت. بررسی طیف جذب و خاصیت کاتالیست نوری با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis, Perkin Elmer Lambda 365) انجام شد. اندازه‌گیری تخلخل سنجی جذب و واجذب با آنالیز BET استفاده از دستگاه مدل NOVA انجام شد.

سنتز هیدروکسی آپاتیت

هیدروکسی آپاتیت با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شد [۲۶]. مقدار ۲/۳۶ گرم کلسیم نیترات ۴ آبه را در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. همزمان مقدار ۰/۷۶ گرم آمونیوم فسفات نیز در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. محلول آمونیوم فسفات به صورت قطره قطره با استفاده از یک بورت به محلول کلسیم نیترات اضافه شد. سپس محلول ۰/۱ مولار سود قطره قطره به محلول اضافه شد تا pH به ۱۱ برسد و ثابت بماند. سرانجام محلول تهیه شده ۳ ساعت مخلوط شد و پس از ۲۴ ساعت صاف شد و با آب مقطر شستشو داده شد. رسوب باقی مانده در آون با دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت قرار گرفت تا خشک شود. سپس، رسوب به دست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه کلسینه شد.

سنتز نانوذره‌های ZnO

نانوذره‌های ZnO با استفاده از روش هم‌رسوبی سازگار با محیط زیست بدون نیاز به دما و فشار بالا تهیه شد. به این منظور ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی ۰/۲۵ مولار استات روی دوآبه و ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱۲/۵٪ حجمی/حجمی آب و اتانول از هیدروکسید سدیم تهیه شد و به طور جداگانه به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. سپس به آرامی و

(۱) Scherrer equation

نتیجه‌ها و بحث

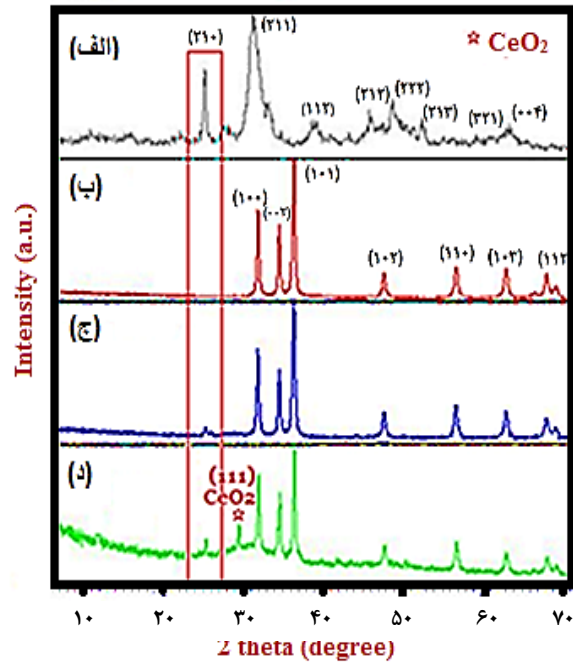
نتیجه‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های ZnO، HAp، Sr-Ce-ZnO/HAp و ZnO/HAp در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی الگوی XRD هیدروکسی آپاتیت (شکل ۱-الف) نشان می‌دهد که قله‌های پراش مربوط به صفحه‌های بلوری (۲۱۰)، (۲۱۱)، (۱۱۲)، (۲۱۲)، (۲۲۲)، (۲۱۳)، (۳۲۱) و (۰۰۴) HAp (JCPDS-9-0432) با ساختار هگزاگونال و با کارت استاندارد (شکل ۱-ب) هماهنگی دارد [۳۰]. الگوی XRD نانوذره‌های ZnO (شکل ۱-ب) قله‌های پراش در $31/81^\circ$ ، $34/47^\circ$ ، $36/29^\circ$ ، $47/59^\circ$ ، $56/63^\circ$ ، $62/90^\circ$ و $67/99^\circ$ را نشان می‌دهد که به صفحه‌های (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۱۱۲) و (۲۰۱) روی اکسید و شماره کارت استاندارد ۰۰۰۲-۰۴۳ نسبت داده می‌شود [۳۱]. هیچ قله پراشی مربوط به ناخالصی در الگوی پراش پرتو ایکس ZnO مشاهده نشده است، که نشان می‌دهد نانوذره‌های روی اکسید خالص با یک فاز ورتزیت هگزاگونال تشکیل شده است [۳۲]. شکل ۱-ج الگوی XRD نمونه ZnO/HAp را نشان می‌دهد که علاوه بر قله‌های پراش روی اکسید یک پیک در $2\theta = 25/12^\circ$ مشهود است که مربوط به حضور هیدروکسی آپاتیت و نشانگر کامپوزیت شدن نمونه می‌باشد [۳۳]. در الگوی XRD نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/HAp (شکل ۱-د) پیک‌های ساختار HAp و ZnO یافت می‌شوند. علاوه بر این، پیک پراش در زاویه $29/35^\circ$ مربوط به صفحه (۱۱۱) بلور سربیم اکسید منطبق با شماره کارت استاندارد ۰۷۹۲-۸۱ را نشان می‌دهد [۳۴].

برای محاسبه متوسط اندازه ذره‌ها، از معادله شرر (معادله (۲)) استفاده می‌شود.

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (2) \text{ معادله}$$

λ طول موج مورد استفاده است که بر حسب A° یا nm است. از تشعشع $K\alpha$ مس استفاده شد که طول موج آن 0.154 است. β پهناي پیک در نصف ارتفاع آن بر رادیان است. θ محل ظهور پیک یا زاویه تابش است. 0.9 ضریب تصحیح و D متوسط اندازه بلور است [۳۵]. با استفاده از این رابطه اندازه بلوری نمونه‌های HAp، ZnO، ZnO/HAp و Sr-Ce-ZnO/HAp به ترتیب 70 ، 34 ، 36 و 32 نانومتر تخمین زده شد.

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، امکان بررسی سطح و مورفولوژی نانو ساختارها فراهم آورده است. تصویرهای SEM نمونه‌های HAp، ZnO، ZnO/HAp و Sr-Ce-ZnO/HAp



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس برای ترکیب‌های الف) HAp، ب) Sr-Ce-ZnO/HAp و ج) ZnO/HAp، د) ZnO

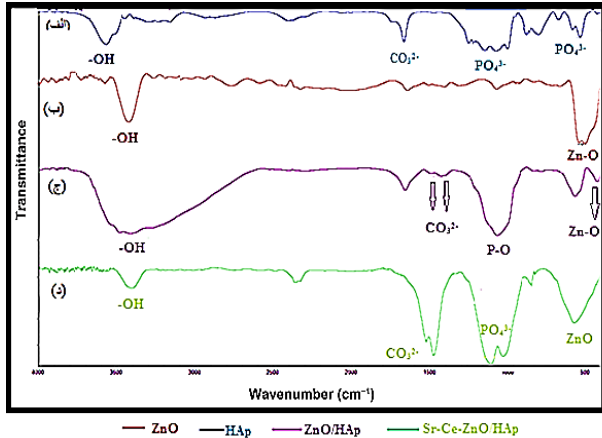
نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/HAp تشکیل شود. سپس، مخلوط واکنش سانتیفریوژ و شستشو داده شده تا یون‌های آمونیوم اضافی حذف گردند. در پایان، رسوب به دست آمده در دمای 60° درجه سلسیوس خشک شد و به مدت ۳ ساعت در دمای 750° درجه کلسینه شد.

آزمایش کاتالیستی نوری

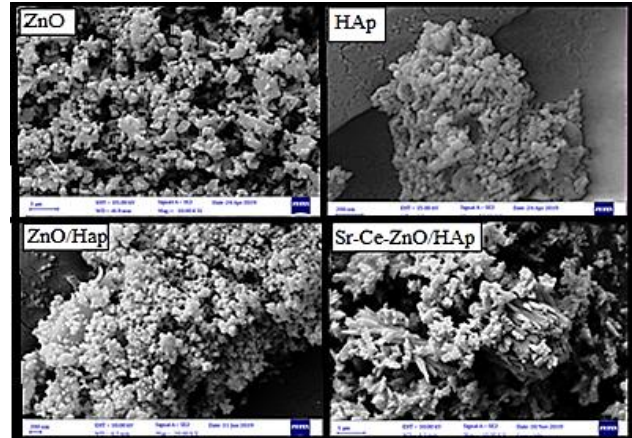
به منظور بررسی فعالیت کاتالیستی نوری، به 100 میلی‌لیتر محلول 10 ppm رنگ RhB مقدار 0.02 گرم کاتالیست افزوده شد. ابتدا به مدت 20 دقیقه مخلوط RhB و کاتالیست در تاریکی همزده شد و در ادامه به مدت 90 دقیقه در معرض نور مرئی به دست آمده از لامپ تنگستن قرار گرفت. در فاصله‌های زمانی مشخص 3 میلی‌لیتر از نمونه برداشته شد و پس از جداکردن ذره‌های معلق، طیف جذب آن در بیشینه طول موج جذب RhB در 550 نانومتر گرفته شد. سرانجام میزان فعالیت کاتالیستی نوری نمونه‌های تهیه شده از روی محاسبه و مقایسه درصد بازده تخریب انجام شد. میزان درصد بازده تخریب با استفاده از معادله (۱) محاسبه می‌شود [۲۹].

$$X \% = [(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad (1) \text{ معادله}$$

که در این رابطه C_0 غلظت اولیه محلول آلاینده و C غلظت محلول آلاینده در هر لحظه از نمونه‌برداری می‌باشد.



شکل ۳- طیف FTIR برای ترکیب‌های الف) HAp، ب) ZnO، ج) ZnO/HAp و د) Sr-Ce-ZnO/HAp



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای ترکیب‌های الف) HAp، ب) ZnO، ج) ZnO/HAp و د) Sr-Ce-ZnO/HAp

شده‌اند. سایر قله‌های جذب مربوط به ناخالصی‌های کربوکسیلات، دی‌اکسید کربن و هیدروکسیل هستند. در طیف FT-IR ترکیب ZnO/HAp (شکل ۳-ج) نوارهای ارتعاشی کششی هیدروکسیل در ناحیه 3399 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. ارتعاش‌های کششی پیوندهای P-O در گروه فسفات در ناحیه 1068 cm^{-1} و 1348 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. پیک‌های با شدت کم ظاهر شده در ناحیه 1419 cm^{-1} و 1496 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O کربنات‌ها (CO_3^{2-}) است. تشکیل یک پیک جدید در 569 cm^{-1} را می‌توان به پیک ارتعاشی گونه ZnO در نانوکامپوزیت ZnO/HAp نسبت داد. در طیف FT-IR نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/HAp (شکل ۳-د) پیک‌های ارتعاشی مربوط به ساختار HAp به خوبی ظاهر است. پیک پهن موجود در ناحیه $2600-3500 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل جذب مولکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل ظاهر شده است. پیک ارتعاشی در 3392 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل است. نوارهای ارتعاشی کششی در 1034 cm^{-1} و 1113 cm^{-1} مربوط به گروه P-O موجود در گروه‌های فسفات (PO_4^{3-}) است. پیک ظاهر شده در بازه 1474 cm^{-1} مربوط به یون‌های CO_3^{2-} است. پیک موجود در 532 cm^{-1} را می‌توان به پیک ارتعاشی گونه ZnO نسبت داد. طیف FT-IR نانوکامپوزیت روی اکسید آلاینده شده با سریم و استرانسیم/هیدروکسی آپاتیت تغییر اندکی در طول موج‌های خود نشان می‌دهد. جابه‌جایی پیک‌ها به طول موج‌های کوتاه‌تر با آلاینده سریم و استرانسیم به شدت تأیید می‌کند که کاتیون‌های سریم و استرانسیم با موفقیت در ZnO گنجانده شده‌اند.

اندازه‌گیری تخلخل سنجی جذب و واجذب با آنالیز BET یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای تعیین میزان تخلخل بوده که مبتنی بر

در شکل ۲ نشان داده شده است. در تصویر SEM هیدروکسی آپاتیت (شکل ۲-الف) انباشته‌های به نسبت فشرده مشاهده شد که در نتیجه بهم پیوستن ذره‌ها با اندازه نانومتری به یکدیگر هستند. همان‌گونه که در تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذره‌های ZnO (شکل ۲-ب) مشخص است، اکسید روی ذره‌های یکنواخت و کروی نامنتاجس همراه با کلوخگی و تجمع را نشان می‌دهند. تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذره‌های ZnO/HAp (شکل ۲-ج) همراه با کلوخگی و تجمع است. برای نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/HAp (شکل ۲-د) آرایش با نانوذره‌های استرانسیم و سریم با حفظ مورفولوژی سبب از بین رفتن کلوخگی شده است و نانوذره‌های روی اکسید آلاینده با نقره و سریم در ماتریس HAp طی واکنش پلیمراسیون توزیع شده‌اند.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسخ به عنوان روشی پر قدرت برای شناسایی گروه‌های عاملی و ترکیب‌های آلی به کار می‌رود. در شکل ۳، FTIR برای ترکیب‌های HAp، ZnO، ZnO/HAp و Sr-Ce-ZnO/HAp نشان داده شده است. گروه‌های عاملی در طیف HAp (شکل ۳-الف) سنتز شده OH^- ، PO_4^{3-} و همچنین HPO_4^{2-} هستند که مشخصه HAp هستند. فرکانس‌های ارتعاشی گروه PO_4^{3-} در 560 cm^{-1} ، 661 cm^{-1} و در $1062-1126 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده‌اند. باند ارتعاشی مولکول آب از 2600 cm^{-1} تا 3550 cm^{-1} به نسبت پهن است، پیک تیز در 3570 cm^{-1} و 1645 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی یون‌های هیدروکسیل است. پیک تیز موجود در 1530 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی CO_3^{2-} است که نشان دهنده HAp است. در طیف FT-IR ترکیب ZnO (شکل ۳-ب)، پیک تیز در 492 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی Zn-O است. ارتعاش‌های کششی O-H و مولکول‌های آب در 3405 cm^{-1} ظاهر

جدول ۱ - نتیجه‌های به دست آمده از روش BET

نمونه	سطح ویژه (m ² /g)	حجم خلل و فرج (cc/g)
HAp	۸۷/۹۵	۲۰/۱۹
ZnO	۸/۰۲	۱/۷۴
ZnO/HAp	۷۶/۲۰	۲۳/۹۰
Sr-Ce-ZnO/HAp	۸۰/۳۴	۲۵/۶۴

الکترون‌های نوار ظرفیت نقاط کوانتومی و انتقال آن‌ها به نوار هدایت است [۳۷]. همان‌گونه که در شکل ۵-د مشاهده می‌شود در طیف جذبی نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/HAp یک جابه‌جایی جذبی از ۳۷۰ نانومتر (نمونه ZnO) به ۳۷۹ نانومتر مشاهده می‌شود که دلالت بر «جابه‌جایی قرمز» است که در اثر جابه‌جایی طول موج به سمت طول موج‌های بیشتر به وجود می‌آید، و می‌تواند شاهدی بر حضور Sr و Ce باشد. نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/HAp جذب قوی‌تر را نسبت به ZnO/HAp (شکل ۵-ج) نشان می‌دهد. این افزایش جذب را می‌توان به تحریک الکترون از HOMO به LUMO هیدروکسی آپاتیت نسبت داد، که موجب بهبود فعالیت کاتالیستی نوری نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/HAp خواهد شد. از طرفی می‌توان نشان داد که آلاینش سریم و استرانسیم بر روی ZnO/HAp با کاهش شکاف انرژی و افزایش سطح، فعالیت کاتالیستی نوری نانوذره‌های اکسید روی-هیدروکسی آپاتیت را بهبود می‌بخشد [۳۸].

شکاف انرژی در فعالیت‌های کاتالیستی نوری بسیار تأثیرگذار است. برای بررسی شکاف انرژی، با استفاده از معادله (۳) می‌توان نمودار تائوک را رسم نمود و با رسم مماس آن شکاف انرژی را به دست آورد [۳۹]:

$$(\alpha h\nu) = (h\nu - E_g)^{n/2} \quad \text{معادله (۳)}$$

که در این رابطه α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس، E_g شکاف انرژی و n برای گذار مستقیم ۱ و برای انتقال غیرمستقیم برابر با ۲ است. برای محاسبه ضریب جذب از معادله (۴) استفاده شده است [۴۰]:

$$\alpha = (2.3026 \times 10^3) A/l \quad \text{معادله (۴)}$$

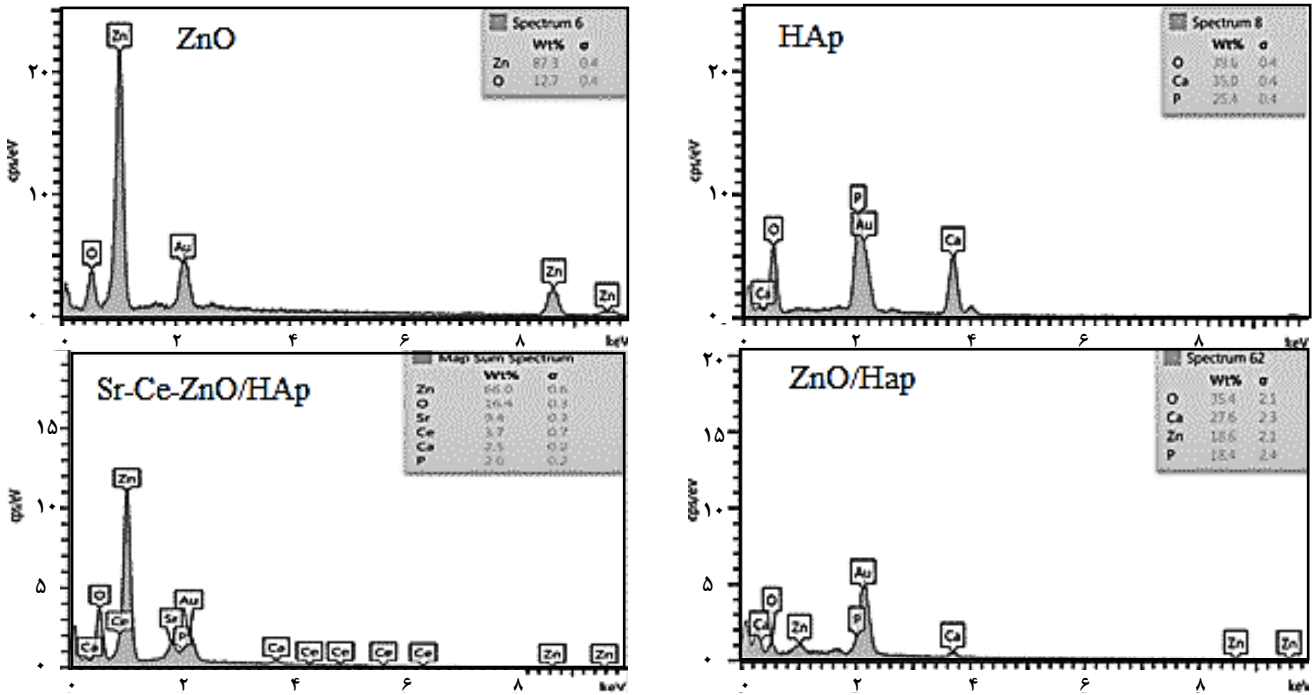
که در آن، l طول مسیر اپتیکی (۱ سانتی‌متر) و A مقدار جذب نمونه است.

با ترسیم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون یابی داده‌ها مقدارهای شکاف انرژی ۳/۲۵، ۳/۰۵، ۳/۰۱ و ۲/۹۶ الکترون‌ولت به ترتیب برای نمونه‌های HAp، ZnO، ZnO/HAp و Sr-Ce-ZnO/HAp در دمای محیط با توجه به شکل ۶ به دست آمد. محاسبه‌ی شکاف انرژی نشان می‌دهد که آلاینش سریم و استرانسیم و کامپوزیت کردن با هیدروکسی آپاتیت تأثیر خوبی بر شکاف انرژی داشته است.

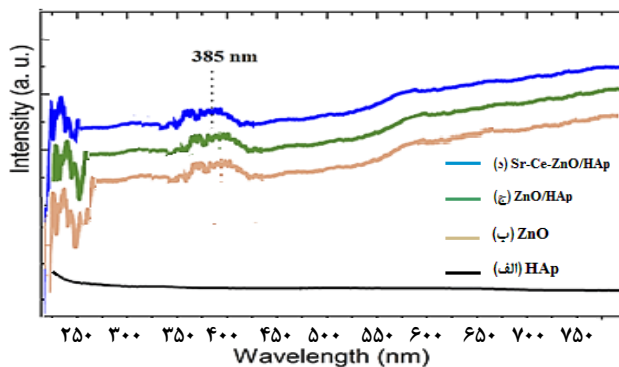
جذب گاز می‌باشد. آنالیز از روش اندازه‌گیری هم‌دما جذب / واجذب گاز ازت، آنالیز داده‌ها و تعیین میزان گاز ازت جذب شده برای تشکیل یک تک لایه گاز ازت بر روی جاذب تعیین شد. نتیجه‌ها در جدول ۱ مشاهده می‌شود. در نمونه‌های سنتز شده، سطح ویژه ZnO و Sr-Ce-ZnO/HAp به ترتیب از ۸/۰۲ m²/g به ۸۰/۳۴ m²/g افزایش می‌یابد. حجم خلل و فرج ZnO و Sr-Ce-ZnO/HAp به ترتیب از ۱/۷۴ cc/g به ۲۵/۶۴ cc/g افزایش یافته است. هر چه سطح ویژه بیشتر باشد، فرایند تخریب آلاینده در بررسی کاتالیست نوری نیز افزایش می‌یابد.

در آنالیز EDX امکان شناسایی عناصر تشکیل دهنده نمونه به شکل نیمه کمی وجود خواهد داشت. در شکل ۴ طیف EDX ترکیب‌های HAp، ZnO، ZnO/HAp و Sr-Ce-ZnO/HAp نشان داده شده است. در طیف EDX ترکیب HAp (شکل ۴-الف) ب i خوبی وجود عناصر کلسیم، فسفر و اکسیژن نشان داده شده است. طیف EDX نمونه ZnO (شکل ۴-ب) حضور عناصر اکسیژن و روی را نشان داده است. حضور کلسیم، فسفر، روی و اکسیژن در نمونه ZnO/HAp (شکل ۴-ج) با استفاده از طیف EDX آن ارایه داده شده است. علاوه بر کلسیم، فسفر، روی و اکسیژن وجود سریم و استرانسیم در طیف EDX نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/HAp (شکل ۴-د) نشان داده شده است.

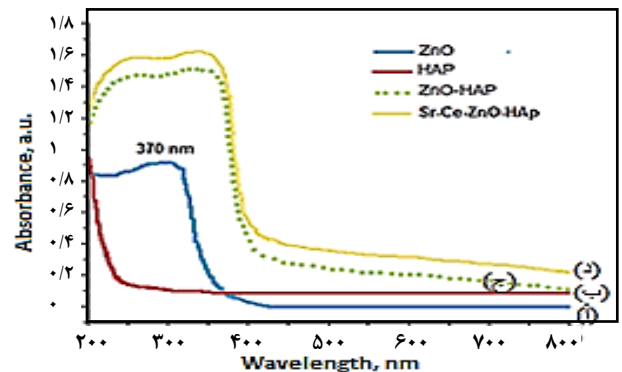
شکل ۵ طیف UV-Vis نمونه‌های HAp، ZnO، ZnO/HAp و Sr-Ce-ZnO/HAp را نشان می‌دهد. به همین منظور مقدار معینی از نمونه‌ها به اتانول اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. سوسپانسیون‌های به دست آمده برای انجام این آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. در طیف UV-Vis هیدروکسی آپاتیت خالص (شکل ۵-الف) هیچ پیک جذبی در ناحیه ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر دیده نمی‌شود [۳۶]. در این شکل ۵-ب یک قله در بازه ۳۷۰ نانومتر وجود دارد که مربوط به طول موج تهییج اکسید روی، به علت جذب فوتون‌های تابشی توسط



شکل ۴- طیف EDX برای ترکیب‌های الف) HAp، ب) ZnO، ج) ZnO/Hap و د) Sr-Ce-ZnO/Hap



شکل ۷- طیف بازتاب پخششی برای ترکیب‌های الف) HAp، ب) ZnO، ج) ZnO/Hap و د) Sr-Ce-ZnO/Hap

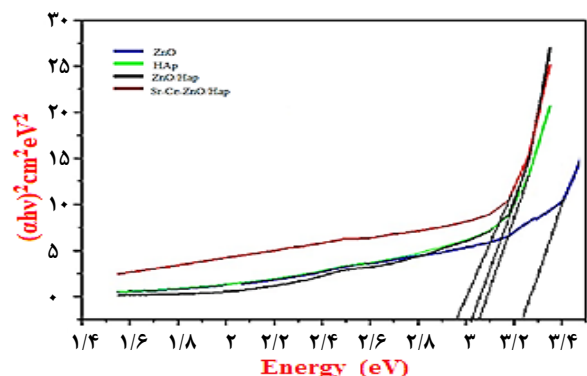


شکل ۵- طیف UV-Vis برای ترکیب‌های الف) HAp، ب) ZnO، ج) ZnO/Hap و د) Sr-Ce-ZnO/Hap

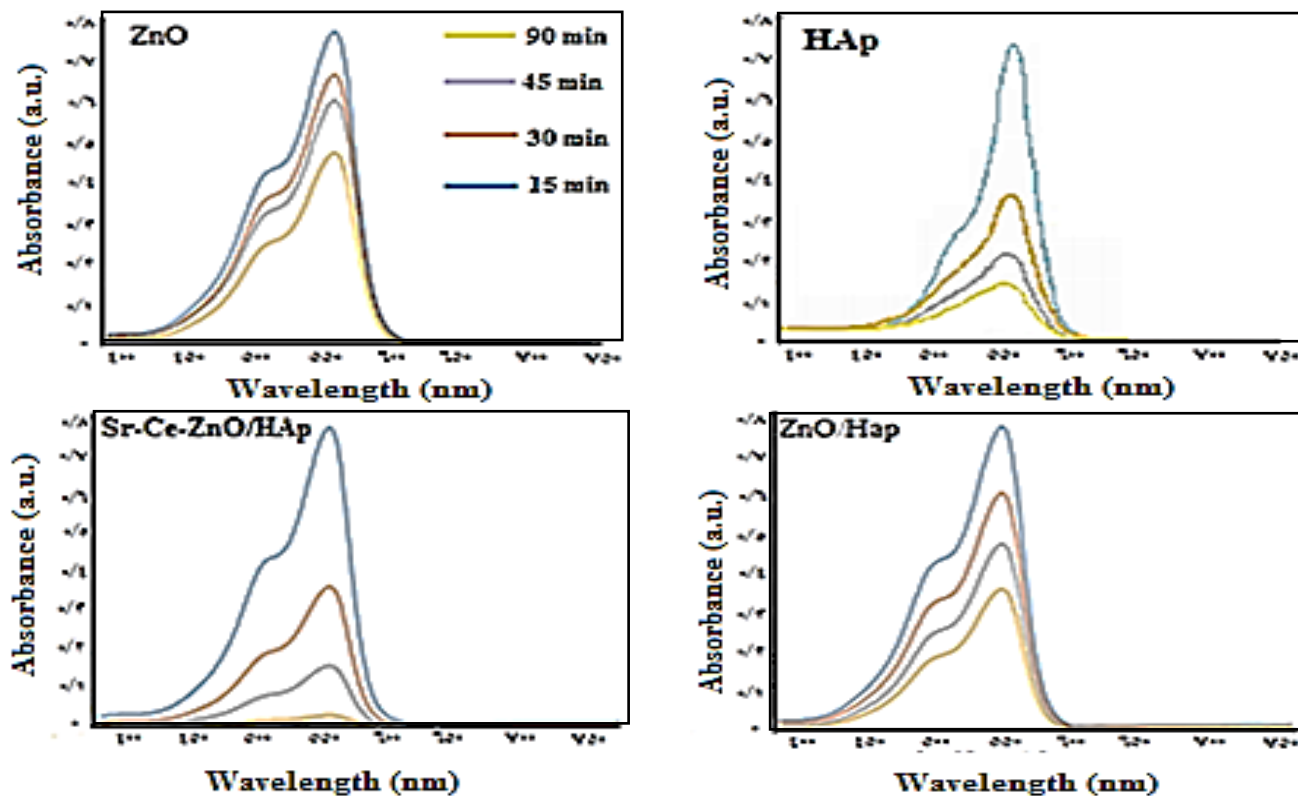
پاسخ نوری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با دستگاه اندازه‌گیری طیف بازتاب پخششی (DRS) بررسی شد. شکل ۷ (الف-د) به ترتیب طیف بازتاب DRS نانوکامپوزیت‌های الف) HAp، ب) ZnO، ج) ZnO/Hap و د) Sr-Ce-ZnO/Hap را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که همانند طیف ZnO، همه‌ی طیف‌های ارایه شده ب-د لیه جذبی در حدود ۳۸۵ نانومتر دارند. وجود نوسان‌ها در این طیف‌ها بیانگر سطوح بلوری ZnO می‌باشد.

کاربرد کانالیستی نوری

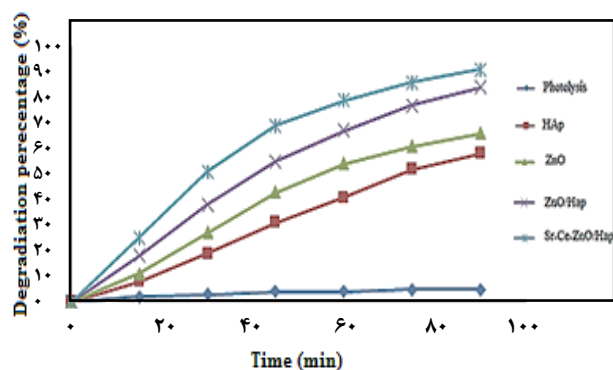
در شکل ۸ طیف جذبی UV-Vis تخریب رودامین B تحت نور



شکل ۶- نمودار تانوک برای ترکیب‌های الف) HAp، ب) ZnO، ج) ZnO/Hap و د) Sr-Ce-ZnO/Hap



شکل ۸- تغییرهای طیف جذبی UV-Vis برای تخریب رودامین B



شکل ۹- نمودار درصد حذف رودامین B در الف) غیاب کاتالیست نوری و در حضور ب) HAp، ج) ZnO، د) ZnO/HAp و ه) Sr-Ce-ZnO/HAp

واکنش و غلظت آلاینده را نشان می‌دهد که تجزیه رودامین B بر طبق معادله (۵) از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند.

$$-\ln(C_t/C_0) = K_{app} t \quad (۵) \text{ معادله}$$

که C_0 و C_t به ترتیب غلظت‌های رودامین B در شروع واکنش و پس از گذشت زمان t می‌باشد. K_{app} ثابت سرعت واکنش مرتبه اول است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از رسم تغییرهای $\ln(C_t/C_0)$

مرئی برای نمونه‌های HAp، ZnO، ZnO/HAp و Sr-Ce-ZnO/HAp نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در طی ۹۰ دقیقه کارایی کاتالیست نوری Sr-Ce-ZnO/HAp نسبت به سایر نمونه‌ها بهتر است و فرایند تخریب و رنگ‌زدایی به سمت کامل شدن پیش می‌رود. با توجه به شکل ۹ درصد تخریب در غیاب کاتالیست نوری بسیار پایین است. علاوه بر این، می‌توان به روشی مشاهده کرد که تخریب آلاینده رودامین B توسط نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/HAp بسیار کارآمدتر از نمونه‌های ZnO، HAp و ZnO/HAp می‌باشد. میزان درصد تخریب برای نمونه‌های HAp، ZnO، ZnO/HAp و Sr-Ce-ZnO/HAp در مدت ۹۰ دقیقه به ترتیب برابر ۵۸، ۶۶، ۸۴ و ۹۱ درصد می‌باشد. فعالیت کاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها در تاریکی (پیش از تابش نور) نسبت به طول موج به مدت ۹۰ دقیقه بررسی شد. بازده حذف آلاینده رودامین B پس از ۳۰ دقیقه به حدود ۸ درصد رسید و پس از آن تا ۹۰ دقیقه تغییر چندانی در این مقدار مشاهده نشد.

در فرایندهای کاتالیستی نوری برهمکنش‌های شیمیایی بین مولکول‌های رودامین B و کاتالیست نوری با مدل لانگمویر هینشلوود مطابقت دارد. این مدل رابطه بین ثابت ظاهری سرعت

جدول ۲- مقادارهای K_{app} و R^2 نمونه‌ها در تخریب رودامین B

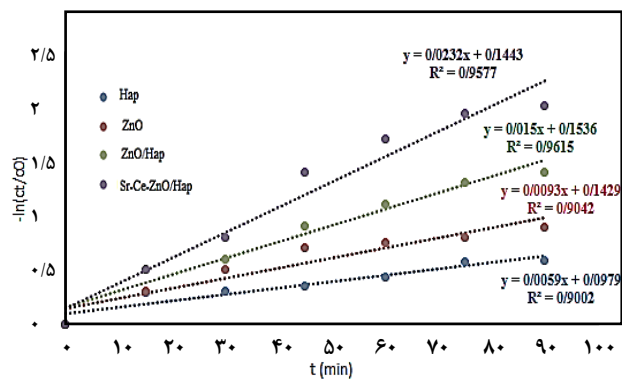
R^2	K_{app} (min^{-1})	کاتالیست نوری
۰/۹۰۰	۰/۰۰۶	Hap
۰/۸۶۴	۰/۰۰۹	ZnO
۰/۹۶۱	۰/۰۱۵	ZnO/Hap
۰/۹۵۸	۰/۰۲۳	Sr-Ce-ZnO/Hap

نوری Hap، ZnO، ZnO/Hap و Sr-Ce-ZnO/Hap تهیه شدند و با فناوری‌های گوناگون از جمله FTIR، XRD، SEM، EDX، DRS و BET شناسایی شدند. رفتار کاتالیستی نوری نمونه‌های سنتز شده در تخریب آلاینده رودامین B مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که با نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/Hap مقدار بیش از ۹۱ درصد رودامین B طی مدت زمان ۹۰ min پس از شروع واکنش حذف شد. همچنین در مطالعه‌های سینتیکی مشخص شد که تخریب کاتالیستی نوری از سینتیک معادله مرتبه اول پیروی می‌نماید.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۰۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۱۶



شکل ۱۰- نمودار سرعت واکنش شبه درجه یک تخریب رودامین B در حضور کاتالیست نوری

در مقابل t مقبولیت معادله به اثبات رسید و نتیجه‌های آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. جدول ۲ مقادارهای ثابت سرعت (K_{app}) و ضریب همبستگی (R^2) را نشان می‌دهد.

ثابت سرعت تخریب کاتالیستی نوری آلاینده رودامین B، برای Hap، ZnO، ZnO/Hap و Sr-Ce-ZnO/Hap به ترتیب ۰/۰۰۶، ۰/۰۰۹، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲۳ به دست آمده است. بنابراین نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/Hap که دارای مقدار ثابت سرعت بالاتری نسبت به سایر نمونه‌های تهیه شده است، از کارایی کاتالیستی نوری بالاتری نیز برخوردار است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از روش هم‌رسوبی کاتالیست‌های

مراجع

- [1] Wang J., Fan X. M., Wu D. Z., Dai J., Liu H., Liu H. R., Zhou Z. W. Fabrication of CuO/T-ZnO Nanocomposites using Photo-Deposition and their Photocatalytic Property. *Appl. Surf. Sci.*, **258**: 1797-1805 (2011).
- [2] Abdussalam-Mohammed W., Qasem Ali A., Errayes O.A., Green Chemistry: Principles, Applications, and Disadvantages, *Chem. Methodol.*, **4**:408-423 (2020).
- [3] Bader N., Hasan H., EL-Denali A. Determination of Cu, Co, and Pb in Selected Frozen Fish Tissues Collected from Benghazi Markets in Libya, *Chem. Methodol.*, **2**:56-63 (2018).
- [4] Sun C., Fu Y., Wang Q., Xing L., Liu B., Xue X. Ultrafast Piezo-Photocatalytic Degradation of Organic Pollutions by Ag₂O/Tetrapod-ZnO Nanostructures under Ultrasonic/UV Exposure. *RSC Adv.*, **6**: 87446-87453 (201).
- [5] Chong M. N., Jin B., Chow C. W., Saint C. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Res.*, **44**: 2997-3027 (2010).

- [6] Huang J. J., Hu H. Y., Tang F., Li Y., Lu S. Q., Lu Y. [Inactivation and Reactivation of Antibiotic-Resistant Bacteria by Chlorination in Secondary Effluents of a Municipal Wastewater Treatment Plant.](#) *Water Res.*, **45**:2775-2781 (2011).
- [7] Haaken D., Schmalz V., Dittmar T., Worch E. [Limits of UV Disinfection: UV/Electrolysis Hybrid Technology as a Promising Alternative for direct reuse of biologically treated wastewater.](#) *J. Water Supply Res. Technol.*, **62**: 442-451 (2013).
- [8] Derakhshan-Nejad A., Cheraghi M., Rangkooy H., Jalilzadeh Yengejeh R., [Photo Catalytic Activity of TiO₂ Immobilized on a 13X Zeolite Based in Removal of Ethyl Benzene Vapors under Visible Light Irradiation,](#) *Chem. Methodol.*, **5**:50-58 (2021).
- [9] Chong M.N., Jin B., Chow C.W., Saint C., [Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review.](#) *Water Res.*, **44**: 2997–3027 (2010).
- [10] Nik Athirah Y., Ong S. A., Ho L. N., Wong Y. S., Wan Fadhilah K. [Degradation of Phenol through Solar-Photocatalytic Treatment by Zinc Oxide in Aqueous Solution.](#) *Desalination Water Treat.*, **54**: 1621-1628 (2015).
- [11] Ali I. [New Generation Adsorbents for Water Treatment.](#) *Chem. Rev.*, **112**: 5073-5091 (2012).
- [12] Abbasi M. A., Ibutoto Z. H., Khan A., Nur O., Willander M. [Fabrication of UV Photo-Detector based on Coral Reef Like p-NiO/n-ZnO Nanocomposite Structures.](#) *Mater. Lett.*, **108**: 149-152 (2013).
- [13] Bai X., Wang L., Zong R., Lv Y., Sun Y., Zhu Y., [Performance Enhancement of ZnO Photocatalyst via Synergic Effect of Surface Oxygen Defect and Graphene Hybridization.](#) *Langmuir.* **29**: 3097–3105 (2013).
- [14] Von Wenckstern, H., Schmidt H., Brandt M., Lajn A., Pickenhain R., Lorenz M., Grundmann M., Hofmann D.M., Polity A., Meyer B.K. Saal H. [Anionic and Cationic Substitution in ZnO.](#) *Prog. Solid. State Chem*, **37**: 153-172 (2009).
- [15] Pourtaheri A., Nezamzadeh-Ejehieh A. [Enhancement in Photocatalytic Activity of NiO by Supporting onto an Iranian Clinoptilolite Nano-Particles of Aqueous Solution of Cefuroxime Pharmaceutical Capsule.](#) *Spectrochim. Acta A*, **137**: 338-344 (2015).
- [16] Lv H., Ji G., Yang Z., Liu Y., Zhang X., Liu W., Zhang H. [Enhancement Photocatalytic Activity of the Graphite-Like C₃N₄ Coated Hollow Pencil-Like ZnO.](#) *J. Colloid Interface Sci.*, **450**: 381-387 (2015).
- [17] Chang X., Li Z., Zhai X., Sun S., Gu D., Dong L., Yin Y., Zhu Y., [Efficient Synthesis of Sunlight-Driven ZnO-based Heterogeneous Photocatalysts.](#) *Materials & Design*, **98**:324-332 (2016).
- [18] Zhang L., Wang W., Sun S., Sun Y., Gao E., Zhang Z., [Elimination of BPA Endocrine Disruptor by Magnetic BiOBr@ SiO₂@ Fe₃O₄ Photocatalyst.](#) *Appl. Catal. B*, **148**:164-169 (2014).
- [19] Rehman S., Ullah R., Butt A., Gohar N. D., [Strategies of Making TiO₂ and ZnO Visible Light Active.](#) *J. Hazard. Mater.*, **170**: 560-569 (2009).

- [20] Iqbal J., Liu X., Zhu H., Wu Z. B., Zhang Y., Yu D., Yu, R., [Raman and Highly Ultraviolet Red-Shifted Near Band-Edge Properties of LaCe-co-Doped ZnO Nanoparticles](#). *Acta materialia*, **57**: 4790-4796 (2009).
- [21] Abdel-Aziz R., Ahmed M. A., Abdel-Messih M. F., [A Novel UV and Visible Light Driven Photocatalyst AgIO₄/ZnO Nanoparticles with Highly Enhanced Photocatalytic Performance for Removal of Rhodamine B and Indigo Carmine Dyes](#). *J. Photochem. Photobiol. A*, **389**: 112245 (2020).
- [22] Padervand M., Rhimi B., Wang C., [One-Pot Synthesis of Novel Ternary Fe₃N/Fe₂O₃/C₃N₄ Photocatalyst for Efficient Removal of Rhodamine B and CO₂ Reduction](#). *J. Alloys Compd.*, **852**:156955 (2020).
- [23] Fouad F. A., Ahmed M. A., Antonious M. S., Abdel-Messi M. F. [Synthesis of an Efficient, Stable and Recyclable AgVO₃/ZnO Nanocomposites with Mixed Crystalline Phases for Photocatalytic Removal of Rhodamine B Dye](#). *J. Mater. Sci. Mater.*, **31**: 12355–12371 (2020).
- [24] Li J., Chen Z., Fang J., Yang Q., Yang X., Zhao W., Zhou D., Qian X., Liu C. Shao J., [Facile Synthesis of TiO₂ Film on Glass for the Photocatalytic Removal of Rhodamine B and Tetracycline Hydrochloride](#). *Mater. Express*, **9**: 437-443 (2019).
- [25] Huang H., Zhang J., Jiang L., Zang Z., [Preparation of Cubic Cu₂O Nanoparticles Wrapped by Reduced Graphene Oxide for the Efficient Removal of Rhodamine B](#). *J. Alloys Compd.*, **718**: 112-115 (2017).
- [26] Amdeha E., Mohamed R. S., [A Green Synthesized Recyclable ZnO/MIL-101 \(Fe\) for Rhodamine B Dye Removal via Adsorption and Photo-Degradation under UV and Visible Light Irradiation](#). *Environ. Technol.*, 1-18 (2019).
- [27] Sharma N., Jha R., Baghel S., Sharma D., [Study on Photocatalyst Zinc Oxide Annealed at Different Temperatures for Photodegradation of Eosin Y Dye](#). *J. Alloys Compd.*, **695**: 270-279 (2017).
- [28] Sari M., Yusuf Y., [Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite based on Green Mussel Shells \(*Perna viridis*\) with Calcination Temperature Variation using the Precipitation Method](#). *Int. J. Nanoelectron. Mater.*, **11**: 357-370 (2018).
- [29] Soto-Vázquez L., Cotto M., Morant C., Duconge J., Márquez, F., [Facile Synthesis of ZnO Nanoparticles and its Photocatalytic Activity in the Degradation of 2-Phenylbenzimidazole-5-Sulfonic Acid](#). *J. Photochem. Photobiol. A*, **332**: 331-336 (2017).
- [30] Wang Z., Li Y., Wang J., Zou M., Gao J., Kong Y., Li K., Han G., [Spectroscopic Analyses on Sonocatalytic Damage to Bovine Serum Albumin \(BSA\) Induced by ZnO/Hydroxylapatite \(ZnO/HA\) Composite under Ultrasonic Irradiation](#). *Spectrochim. Acta A*: **94**: 228-234 (2012).
- [31] Li Y., Wang D., Lim S., [Fabrication and Applications of Metal-Ion-Doped Hydroxyapatite Nanoparticles](#). *JOJ Mater. Sci.*, **1**: 1-5 (2017).
- [32] Bouropoulos N., Stampolakis A., Mouzakis, D.E., [Dynamic Mechanical Properties of Calcium Alginate-Hydroxyapatite Nanocomposite Hydrogels](#). *Sci. Adv. Mater.*, **2**: 239-242 (2010).

- [33] Shatnawi M., Alsmadi A.M., Bsoul I., Salameh B., Mathai M., Alnawashi G., Alzoubi G.M., Al-Dweri F., Bawa'aneh M.S., [Influence of Mn Doping on the Magnetic and Optical Properties of ZnO Nanocrystalline Particles](#). *Results Phys.*, **6**: 1064-1071 (2016).
- [34] Subash B., Krishnakumar B., Velmurugan R., Swaminathan M., Shanthi M., [Synthesis of Ce co-Doped Ag-ZnO Photocatalyst with Excellent Performance for NBB Dye Degradation under Natural Sunlight Illumination](#). *Cat. Sci. Technol.*, **2**: 2319-2326 (2012).
- [35] Behnamsani A., Meshkini A., [Synthesis and Engineering of Mesoporous ZnO@ HAP Heterostructure as a pH-Sensitive Nano-Photosensitizer for Chemo-Photodynamic Therapy of Malignant Tumor Cells](#). *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, **53**:101200 (2019).
- [36] Ahmad M., Ahmed E., Zafar F., Khalid N.R., Niaz N.A., Hafeez A., Ikram M., Khan M.A., Zhanglian H.O.N.G., [Enhanced Photocatalytic Activity of Ce-Doped ZnO Nanopowders Synthesized by Combustion Method](#). *J. Rare Earths*, **33**: 255-262 (2015).
- [37] Kumar A., Subash B., Krishnakumar B., Sobral A. J., Sankaran K. R. [Synthesis, Characterization and Excellent Catalytic Activity of Modified ZnO Photocatalyst for RR 120 Dye Degradation under UV-A and Solar Light Illumination](#). *J. Water Proc. Eng.*, **13**: 6-15 (2016).
- [38] Mondal S., Reyes M. E. D. A., Pal U., [Plasmon Induced Enhanced Photocatalytic Activity of Gold Loaded Hydroxyapatite Nanoparticles for Methylene Blue Degradation under Visible Light](#). *RSC Adv.*, **7**: 8633-8645 (2017).
- [39] Yang J.H, Zheng J.H, Zhai H.J, Yang L.L, Zhang Y.J, Lang J.H, Gao M., [Growth Mechanism and Optical Properties of ZnO Nanotube by the Hydrothermal Method on Si Substrates](#). *J. Alloys Compd.*, **475**:741-744 (2009).
- [40] Nikpour P., Slimi kenari H., Rabiee S. M., [Nanocomposite Hydrogels based on Ceramic Nanoparticles with Applications in Tissue Engineering](#), *Iran. Polym. Technol. Res. Dev.*, **3**:5-17 (2018).
- [41] Klubnuan S., Suwanboon S., Amornpitoksuk P., [Effects of Optical Band Gap Energy, Band Tail Energy and Particle Shape on Photocatalytic Activities of Different ZnO Nanostructures Prepared by a Hydrothermal Method](#). *Optical Mater.*, **53**:134-141 (2016).
- [42] Praveen R., Chandreshia C. B., Ramaraj R., [Silicate Sol-Gel Matrix Stabilized ZnO-Ag Nanocomposites Materials and their Environmental Remediation Applications](#). *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**: 3702-3708 (2018).